

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭59-75200

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 21 K 4/00  
C 09 K 11/465  
// C 09 K 11/24

識別記号 庁内整理番号  
6656-2G  
7215-4H  
7215-4H

⑰ 公開 昭和59年(1984)4月27日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑱ 放射線像変換方法およびその方法に用いられる放射線像変換パネル

⑲ 特 願 昭57-184455  
⑳ 出 願 昭57(1982)10月22日  
㉑ 発 明 者 高橋健治  
神奈川県足柄上郡開成町宮台7  
8番地富士写真フィルム株式会

社内  
㉒ 発 明 者 中村隆  
神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フィルム株式会  
社内  
㉓ 出 願 人 富士写真フィルム株式会  
社  
南足柄市中沼210番地  
㉔ 代 理 人 弁理士 柳川泰男

明 細 書

1. 発明の名称

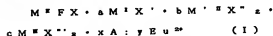
放射線像変換方法および

その方法に用いられる放射線像変換パネル

2. 特許請求の範囲

1. 被写体を通じた、あるいは被写体から発せられた放射線を、下記組成式(I)で表わされる二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体に吸収させた後、この蛍光体に450~800nmの波長領域の電磁波を照射することにより、該蛍光体に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させ、この蛍光を検出することによって、放射線像変換方法。

組成式(I):



(ただし、M<sup>2+</sup>はBa、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; M<sup>2+</sup>はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種

のアルカリ金属であり; M<sup>2+</sup>はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり; M<sup>2+</sup>はAl、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり; Aは金属酸化物であり; X<sup>2-</sup>はCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; X<sup>2-</sup>、X<sup>2-</sup>、およびX<sup>2-</sup>は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; としてaは、0 ≤ a ≤ 2の範囲の数値、bは、0 ≤ b ≤ 1.0の範囲の数値、cは、0 ≤ c ≤ 1.0の範囲の数値、かつa + b + c ≥ 1.0の範囲の数値であり; xは、0 < x ≤ 0.5の範囲の数値、およびyは、0 < y ≤ 0.2の範囲の数値である)

2. 上記組成式(I)におけるX<sup>2-</sup>、X<sup>2-</sup>およびX<sup>2-</sup>がすべて、Brであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

3. 上記組成式(I)におけるM<sup>2+</sup>が、Naであることを特徴とする特許請求の範囲第1項もし

くは第2項記載の放射線像変換方法。

4. 上記組成式(I)におけるa、bおよびcが、 $10^{-4} \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、および $0 \leq c \leq 10^{-2}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

5. 上記組成式(I)におけるAが、 $Al_2O_3$ および $SiO_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

6. 上記組成式(I)におけるxが、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

7. 支持体と、この支持体上に設けられた層状性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層の内の少なくとも一層が、下記組成式(I)

3

$b \leq 10^{-2}$ の範囲の数値、cは、 $0 \leq c \leq 10^{-2}$ の範囲の数値、かつ $a + b + c \geq 10^{-2}$ の範囲の数値であり；xは、 $0 < x \leq 0.5$ の範囲の数値、およびyは、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値である）

8. 上記組成式(I)における $X'$ 、 $X''$ および $X'''$ がすべて、Brであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の放射線像変換パネル。

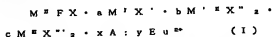
9. 上記組成式(I)におけるM'が、Naであることを特徴とする特許請求の範囲第7項もしくは第8項記載の放射線像変換パネル。

10. 上記組成式(I)におけるa、bおよびcが、 $10^{-4} \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、および $0 \leq c \leq 10^{-2}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第9項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

11. 上記組成式(I)におけるAが、 $Al_2O_3$ および $SiO_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第10項のいずれかの

で表わされる二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体を含有することを特徴とする放射線像変換パネル。

組成式(I)：



(ただし、M'はBa、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M''はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；M'''はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり；Mは $Al_2O_3$ 、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；Aは金属酸化物であり；XはCa、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； $X'$ 、 $X''$ 、および $X'''$ は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは、 $0 \leq a \leq 2$ の範囲の数値、bは、 $0 \leq$

4

項記載の放射線像変換パネル。

12. 上記組成式(I)におけるxが、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第11項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換方法、およびその方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物層状性蛍光体を使用する放射線像変換方法、およびその方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

従来、放射線像を画像として得る方法としては、銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙(増感スクリーン)とを組合せた、いわゆる放射線写真法が利用されている。上記従来の放射線写真法にかわる方法の一つとして、たとえば、米国特許第3,859,527号明細書および特開昭55-12145号公報等に記載されているような層状性蛍光体を利用する



る)を有するものである。

すなわち、本発明者の検討によれば、上記組成式(I)で表わされる二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、X線などの放射線を照射したのち450~800nmの成長領域の電磁波で励起すると高輝度の輝光を示すことが見出され、この蛍光体を使用する放射線変換方法は、従来の放射線変換方法に比較して高感度であることが判明した。

本発明の放射線変換方法において、上記組成式(I)の蛍光体は、それを含有する放射線変換パネル(蓄積性蛍光体シートともいう)の形態で用いるのが好ましい。

放射線変換パネルは、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とからなるものである。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面(支持体に面していない側の表面)には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な変質から保護している。

# 11

いは被換体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、450~800nmの成長領域の電磁波(助起光)で励起することにより、輝光(蛍光)として放射させることができ、この輝光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明は、輝光性蛍光体を利用する放射線変換方法における輝光性蛍光体として、前記の組成式(I)で表わされる二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体を使用することにより、放射線変換方法における感度の顕著な向上を実現するものである。

上記のような高い感度を有する本発明の放射線変換方法を、組成式(I)の輝光性蛍光体を放射線変換パネルの形態で用いる態様を例にとり図1図に示す概略図を用いて具体的に説明する。

第1図において、11はX線などの放射線発生装置、12は被写体、13は上記組成式(I)で

すなわち、本発明の放射線変換方法は、支持体と、この支持体上に設けられた輝光性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤とからなる少なくとも一層の蛍光体層とから変質的に構成されている放射線変換パネルにおいて、該蛍光体層のうちの少なくとも一層が、前記の組成式(I)で表わされる二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体を含有することと特徴とする放射線変換パネルを用いて実施するのが望ましい。

上記の放射線変換パネルの蛍光体層は、粒子状の輝光性蛍光体(前記の組成式(I)を有する蛍光体)と、これを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものである。

組成式(I)の蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、450~800nmの成長領域の電磁波の照射を受けると輝光を示す性質を有するものである。従って、被写体を通じた、あるいは被換体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線変換パネルの蛍光体層に吸収され、放射線変換パネル上には被写体ある

# 12

表わされる輝光性蛍光体を含有する放射線変換パネル、14は放射線変換パネル13上の放射線エネルギーの蓄積像を蛍光として放射させるための助起源としての光源、15は放射線変換パネル13より放射された蛍光を検出する光電変換装置、16は光電変換装置15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、そして、18は光源14からの反射光を透過させないで放射線変換パネル13より放射された蛍光のみを透過させるためのフィルターである。

なお、第1図は被写体の放射線透過像を得る場合の例を示しているが、被写体12自体が放射線発するもの(本明細書においてはこれを被換体という)である場合には、上記の放射線発生装置11は特に設置する必要はない。また、光電変換装置15~画像表示装置17までは、放射線変換パネル13から蛍光として放射される情報を何らかの形で画像として再生できる他の適当な装置に置き換えることもできる。

第1図に示されるように、被写体12に放射線発生装置11からX線などの放射線を照射すると、その放射線は被写体12をその各部の放射線透過率に比例して透過する。被写体12を透過した放射線は、次に放射線像変換パネル13に入射し、その放射線の強弱に比例して放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収される。すなわち、放射線像変換パネル13上には放射線透過像に相当する放射線エネルギーの蓄積像（一種の潜像）が形成される。

次に、放射線像変換パネル13に光源14を用いて450～800nmの波長領域の電磁波を照射すると、放射線像変換パネル13上に形成された放射線エネルギーの蓄積像は、蛍光として放射される。この放射される蛍光は、放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例している。この蛍光の強弱で構成される光信号を、たとえば、光電子増倍管などの光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によって画像として再生し、画像表示装

置17によってこの画像を表示する。

本発明の放射線像変換方法において、被写体の放射線透過像を得る場合に用いる被写体を照射するための放射線としては、上記蛍光体がこの放射線の照射を受けた後、さらに上記電磁波で励起された時に輝光を発生するものであればいかなる放射線であってもよく、たとえば、X線、電子線、紫外線など一般によく知られている放射線を用いることができる。また、被写体の放射線像を得る場合に直接に被写体から発せられる放射線は、同様に上記蛍光体に吸収されて輝光のエネルギーとなるものであればいかなる放射線であってもよく、その例としてはγ線、α線、β線などの放射線を挙げることができる。

上記のようにして被写体もしくは被写体からの放射線を吸収した蛍光体を励起する電磁波の光源としては、450～800nmの波長領域にバンドスペクトル分布をもつ光を放射する光源のほか、Aryonレーザ（457.9、488.0、514.5nm等）、He-Neレーザ（

15

632.8nm）、ルビーレーザ（694nm）などの単一波長の光を放射する光源を使用することもできる。特にレーザ光は、単位面積当たりのエネルギー密度の高いレーザビームを放射線像変換パネルに照射することができるため、本発明において用いる励起用光源として好ましい。特に好ましいレーザ光はAryonレーザおよびHe-Neレーザ光である。

次に、本発明の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルについて説明する。

この放射線像変換パネルは、前述のように、実質的に支持体と、この支持体上に設けられた前記組成式(I)で表わされる二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体を分散状態で含有支持結合層からなる少なくとも一層の蛍光体層とから構成される。

上記の構成を有する放射線像変換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

まず、本発明において使用する組成式(I)の

16

二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体について説明する。

上記の組成式(I)の蛍光体は、輝光発光輝度の点から、組成式(I)におけるX'、X''、およびX'''はBrまたはIが好ましく、特にBrが好ましい。M'としては、LiまたはNaが好ましく、特にNaが好ましい。M''としてはBeとMgはほぼ同様の結果を与える。M'''としてはAlまたはGaが好ましい。M'X'の含有量を表わすa値、M'X''の含有量を表わすb値、およびM'X'''の含有量を表わすc値の好ましい範囲は、それぞれ、 $10^{-2} \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、および $0 \leq c \leq 10^{-2}$ である。

組成式(I)においてAで表わされる金属化合物としては、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、およびThO<sub>2</sub>からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物が好ましい。輝光発光

輝度の向上の点から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{SiO}_2$ が好ましく、特に $\text{SiO}_2$ が好ましい。また、金属化合物の含有量を表わす $\gamma$ 値は、輝度発光輝度および発光特性の点から、 $1.0 \times 10^{-4} \leq \gamma \leq 0.1$ の範囲であるのが好ましい。

組成式(1)における二価のユーロビウムの賦活度を表わす $\gamma$ 値は、 $1.0 \times 10^{-4} \leq \gamma \leq 3 \times 10^{-4}$ の範囲である場合に高い輝度発光輝度を得ることができるので好ましい。

本発明において使用する二価のユーロビウム賦活剤ハロゲン化合物は、たとえば、次のような製造方法で製造することができる。

所定量のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、金属化合物原料、および三価のユーロビウム化合物を主成分とする蛍光体原料を用いて、蛍光体原料配合物を調製した後、この蛍光体原料配合物を焼成し、次いで所望により粉碎、分級などを行なう。なお、上記の蛍光体原料配合物を均一な混合物として得るためには、この混合物を水系分散物として調製するのが好ましく、この場合にはその分散

19

ル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、およびニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物である。

蛍光体層は、たとえば、次のような方法により支持体上に形成することができる。

まず粒子状の輝度性蛍光体と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に輝度性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素

特開昭59-75200(E)

物を乾燥したのち、上記の焼成を行なう。

なお、本発明において使用する二価のユーロビウム賦活剤ハロゲン化合物蛍光体は、特に、次のような製造方法で製造されたものであるのが好ましい。

すなわち、所定量のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、金属化合物原料、および三価のユーロビウム化合物を主成分とする蛍光体原料を用いて、蛍光体原料配合物を調製した後、この蛍光体原料配合物の焼成を少なくとも二回の焼成工程により行ない、かつ上記金属化合物原料の少なくとも一部の添加は一回目の焼成工程後に行なうことにより蛍光体を製造する方法である。

上記の二回の焼成工程を含む方法により製造された蛍光体は特に高い輝度発光輝度を示すことが判明している。

次に、蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルピチラール、ポリ酢酸ビニ

20

ル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と輝度性蛍光体との割合は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との割合は、1:1ないし1:100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1:8ないし1:40（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステ

21

—534—

22

アリン酸、カプロン酸、殺菌性界面活性剤などを塗布することができる。そして可塑剤の例としては、樟酸トリフェニル、樟酸トリクレジル、樟酸ジフェニルなどの樟酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメチルキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタル酸エチル、グリコール酸ブチルフタル酸ブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを塗布することができる。

上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の乾燥を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコート、ナイフコートなどを用いることにより行なうことができる。支持体としては、従来の放射線写真法における増感紙（または増感用スクリーン）の支持体とし

## 23

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての堅固もしくは両質（鮮鋭度、粒状性）を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体について、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

さらに、本出願人による特願昭57-82431号明細書に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層、光吸収層、あるいは金属質などが設けられている場合には、その表面を意味する）には、凹凸が形成されていてもよい。

て用いられている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライテ紙、レジコンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。

ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

## 24

上記のようにして支持体上に塗膜を形成した後、塗膜を除々に加熱することにより乾燥して、支持体上への膜状性蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の膜厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20 $\mu$ mないし1mmとする。ただし、この膜厚は、50ないし500 $\mu$ mとするのが好ましい。

また、膜状性蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

膜状性蛍光体層は一層だけでもよいが、二層以上を重ねてもよい。重層する場合にはそのうちの少なくとも一層が組成式(1)の二価のユーロビウム試料複合ハロゲン化合物蛍光体を含有する層

であればよく、パネルの裏面に近い方に向けて順次放射線に対する蛍光効率が高くなるように複数の蛍光体層を重畳した構成にてもよい。また、単層および重畳のいずれの場合も、上記蛍光体とともに公知の降圧性蛍光体を併用することができる。

そのような公知の降圧性蛍光体の例としては、前述の蛍光体のほかに、特開昭55-12142号公報に記載されている  $ZnS : Cu, Pb, BaO \cdot xAl_2O_3 : Eu$  (ただし、 $0.8 \leq x \leq 10$ )、および、 $M^+O \cdot xSiO_2 : A$  (ただし、 $M^+$ は  $Mg, Ca, Sr, Zn, Cd$ 、または  $Ba$  であり、 $A$ は  $Ca, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi$ 、または  $Mn$  であり、 $x$ は、 $0.5 \leq x \leq 2.5$  である)。

特開昭55-12143号公報に記載されている  $(Ba)_x-x_1-x_2, Mg_x, Ca_y) Fx : aEu^{2+}$  (ただし、 $x$ は  $Ce$  および  $Ba$  のうちの少なくとも一つであり、 $x$  および  $y$  は、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、かつ  $xy = 0$  であり、 $a$  は、 $1.0 \rightarrow$

$\infty$ 、 $a \leq 5 \times 10^{-2}$  である)、および、

特開昭55-12144号公報に記載されている  $LnOX : xA$  (ただし、 $Ln$  は  $La, Y, Gd$ 、および  $Lu$  のうちの少なくとも一つ、 $A$  は  $Ce$  および  $Ba$  のうちの少なくとも一つ、 $A$  は  $Ce$  および  $Tb$  のうちの少なくとも一つ、そして、 $x$  は、 $0 < x < 0.1$  である)。

などを挙げるることができる。

通常の放射線像変換パネルにおいては、前述のように支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分

## 27

子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の裏面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な保護膜を蛍光体層の裏面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3ないし20  $\mu m$  とするのが望ましい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

## 【実施例1】

弗化バリウム ( $BaF_2$ ) 175.4 g および  
臭化バリウム ( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 333.3 g を、アルミナ粉末を用いて30分間充分に混合し、この混合物を150℃の温度で2時間加熱した。生成した弗化臭化バリウム ( $BaFBr$ ) に、酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ ) 0.352 g を臭化水素酸 ( $HBr$  : 47重量%) に溶かし

た溶液を添加し充分に混練した。得られた懸濁液を130℃の温度で2時間減圧乾燥した後、高純度アルミナ製自動乳鉢を用いて1時間粉砕混合して、弗化臭化バリウムと臭化ユーロピウム ( $EuBr_3$ ) の混合物を得た。この混合物に、臭化ナトリウム 0.617 g を添加して混合した。このようにして蛍光体原料混合物を調製した。

この蛍光体原料混合物 100 g を取り、石英ボートに充填し、これをチューブ炉に入れて焼成を行なった (一次焼成)。焼成は、3重量%の水素ガスを含む酸素ガスを300 ml/分の流速で流しながら900℃の温度で2時間かけて行なった。焼成が完了した後、一次焼成物を炉外に取り出して冷却した。

次に、一次焼成物をアルミナボールミルを用いて20時間粉砕した。得られた一次焼成物の微粉末に二酸化ケイ素 0.1 g (弗化臭化バリウム1モルに対して0.0033モルの割合、以下同様) を添加しV型ブレンダーを用いて混合した後、再び石英ボートに充填してチューブ炉に入れ二次焼成を



行なった。焼成は、一次焼成と同様に水素ガスを含み窒素ガスを流しながら、600℃の温度で2時間行なった。二次焼成後、焼成物を炉外に取り出し冷却して、粉末状の $SiO_2$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0039 SiO_2 : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例2】

実施例1において、希土元素バリウムと炭化ユーロピウムの混合物に、炭化ナトリウム0.617gのほかに二酸化ケイ素0.473g (0.0039モル) を添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $SiO_2$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0078 SiO_2 : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例3】

実施例1において、希土元素バリウムと炭化ユーロピウムの混合物に、炭化ナトリウム0.61

## 31

7gのほかに二酸化ケイ素0.473g (0.0039モル) を添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうことにより、粉末状の $SiO_2$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0039 SiO_2 : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

## 第1表

	SiO <sub>2</sub> 添加量		相対輝度
	調製時	一次焼成後	
実施例1	0	0.0039	140
実施例2	0.0039	0.0039	130
実施例3	0.0039	0	120
比較例1	0	0	100

## 【実施例4】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素0.1g (0.0039モル) の代わりに、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 0.1g (0.0023モル) を添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $Al_2O_3$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0042 CaO : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

7gのほかに二酸化ケイ素0.473g (0.0039モル) を添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なう一方、一次焼成後に二酸化ケイ素を添加しないこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $SiO_2$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0039 SiO_2 : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

## 【比較例1】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素を添加しないこと以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

次に、実施例1～3および比較例1で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザ光 (波長632.8nm) で励起して、それら蛍光体の輝度発光輝度を測定した。

その結果を第1表に示す。ただし、 $SiO_2$ の

## 32

$BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0023 Al_2O_3 : 0.001 Eu^{2+}$  を得た。

## 【実施例5】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素0.1g (0.0039モル) の代わりに、酸化マグネシウム ( $MgO$ ) 0.1g (0.0059モル) を添加すること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $MgO$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0059 MgO : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

## 【実施例6】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素0.1g (0.0039モル) の代わりに、酸化カルシウム ( $CaO$ ) 0.1g (0.0042モル) を添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $CaO$ 含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ( $BaFBr \cdot 0.003 NaBr \cdot 0.0042 CaO : 0.001 Eu^{2+}$ ) を得た。

次に、実施例4～6で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザ光（波長632.8nm）で励起して、それらの蛍光体の輝度発光輝度を測定した。

その結果を第2表に示す。また、第2表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。ただし、金属酸化物の添加量はBaFBrlモルに対するモル比で表わされている。

第2表

	金属酸化物とその 添加量（一次焼成後）	相対輝度
実施例4	$Al_2O_3$	0.0023 135
実施例5	MgO	0.0058 120
実施例6	CaO	0.0042 120
比較例1	0	100

〔実施例7〕

管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザ光（波長632.8nm）で励起して、それらの蛍光体の輝度発光輝度を測定した。

その結果を第3表に示す。また、第3表には、実施例1の蛍光体についての結果も併記した。ただし、金属ハロゲン化物の添加量は、BaFBrlモルに対するモル比で表わされている。

第3表

	金属ハロゲン化物 とその添加量	相対輝度
実施例7	BaBr <sub>2</sub>	0.003 120
実施例8	AlBr <sub>3</sub>	0.003 120
実施例1	NaBr	0.003 140

〔実施例9〕

実施例1で得られたSIO<sub>2</sub>含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaFBrl・0.003NaBr・0.0038SIO<sub>2</sub>：0.001

Eu<sup>3+</sup>）において、弗化臭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に臭化ナトリウム0.617gの代わりに、臭化ベリリウム1.01gを添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSIO<sub>2</sub>含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaFBrl・0.003BaBr<sub>2</sub>・0.0038SIO<sub>2</sub>：0.001Eu<sup>3+</sup>）を得た。

〔実施例8〕

実施例1において、弗化臭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に臭化ナトリウム0.617gの代わりに、臭化アルミニウム1.80gを添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSIO<sub>2</sub>含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体（BaFBrl・0.003AlBr<sub>3</sub>・0.0038SIO<sub>2</sub>：0.001Eu<sup>3+</sup>）を得た。

次に、実施例7および8で得られた各蛍光体に

Eu<sup>3+</sup>）の粒子と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝酸塩11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体を分散状態で含有する分散液を調製した。次に、この分散液に沸騰トリクレジル、n-ブタノール、そしてメチルエチルケトンを添加したのち、プロペラミキサーを用いて充分に攪拌混合して、蛍光体が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体との割合が1：10、粘度が25～35PS（25℃）の塗布液を調製した。

次に、ガラス板上に水平に置いた二酸化チタン練り込みポリエチレンテレフタレートシート（支持体、厚み：250μm）の上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に厚みが300μmの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンレ

フタレートの透明フィルム（厚み：12μm、ポリエステル系接着剤が付与されているもの）を接着剤層側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔比較例2〕

実施例9において、陽性蛍光体として、SiO<sub>2</sub>含有二価のユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の代わりに、二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体（BaFBr：0.001Eu<sup>2+</sup>）を用いること以外は、実施例9の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルに、管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザ光（632.8nm）で助起して、それらパネルの感度を測定した。

各々の放射線像変換パネルについて得られた結

果を図4表に示す。

表4表

相対感度	
実施例9	100
比較例2	70

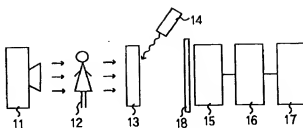
#### 4. 図面の簡単な説明

図1図は、本発明の放射線像変換方法の概略を示す説明図である。

- 11：放射線発生装置
- 12：被写体
- 13：放射線像変換パネル
- 14：光源
- 15：光電変換装置
- 16：画像再生装置
- 17：画像表示装置
- 18：フィルター

39

40



第1図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.